Комплексные (координационные) соединения (А.Вернер, 1893г) образуются при координации ионов или молекул атомом (ионом) хим. элемента. Включают ***центральный атом (ион)*** (комплексообразователь) и ***лиганды***, образующие ***внутреннюю координационную*** сферу. Ионы, не вошедшие во внутреннюю координационную сферу, составляют ***внешнюю координационную*** сферу.

Комплексообразователи - переходные металлы (d-элементы) и их ионы: Cu^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Ag^{+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+} Cr, Mn.
Лиганды - молекулы с неподеленной парой электроннов (H_2O, CO, NH_3, NO), и анионы (Cl^-, Br^-, I^-, OH^-, CN^-, SCN^-, NO_2^-)

Координационное число - число мест во внутренней сфере комплекса, занятое лигандами. Характерные КЧ - 2,4,6,8 (обычно в 2 раза выше степени окисления комплексообразователя).
Дентатность лиганда - число мест, занимаемое лигандом.
Монодентантные - NH_3, H_2O, HaI^-, CN^-
Бидентантные - CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, $NH_2C_2H_4NH_2$

Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов, составляющих его ионов.

Классификация комплексов

название	лиганд	примеры
Аквакомплексы	H_2O	$[Ti(H_2O)_6]Cl_3$, $[Al(H_2O)_6]_2(SO_4)_3$
Аммиакаты	NH_3	$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$
Гидроксокомплексы	OH^-	$Na[Sb(OH)_6]$, $K_3[Cr(OH)_6]$
Ацидокомплексы	анионы	$Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$, $Na_3[AlF_6]$
Циклические или хелатные комплексы	полидентатные лиганды	$NH_2 - CH_2$ M $NH_2 - CH_2$
Катионные		$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, $[Ag(NH_3)_2]OH$
Анионные		$H[AuCl_4]$, $Na_3[AlF_6]$
Смешанные		$[Co(NH_3)_6]_2 \cdot [Re(CN)_8]_3$
Нейтральные		$Cr(CO)_6$, $Fe(CO)_5$

Номенклатура комплексных соединений

$[Fe(CO)_5]$ - пентакарбонилжелезо

$[Ag(NH_3)_2]Cl$ - хлорид диамминсеребра (I)

$[Ag(NH_3)_2]^+$ - катион диамминсеребра (I)

$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ -хлорид дихлоротетраамминплатины (IV)

$K_4[Fe(CN)_6]$ - гексацианоферрат (II) калия

$H[AuCl_4]$ - тетрахлороаурат (III) водорода

$[PtCl_4]^{2-}$ - тетрахлороплатинат (II) -ион

Природа химической связи в комплексных соединени

Координационная (донорно-акцепторная) связь возни за счет неподеленной электронной пары лиганда (доно свободной орбитали центрального атома (акцептор).

	3d					4s	4p		
Zn	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			
Zn^{2+}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

sp^3 - гибридизац тетраэдр

	5d					6s	4p		
Pt	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑			
Pt^{2+}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					
$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	

dsp^2 - гибрид плоский квадр

	5d					6s	4p		
Pt	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑			
Pt^{4+}	↑↓	↑↓	↑↓						
$[Pt(NH_3)_6]^{4+}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

d^2sp^3 - гибрид октаэдр

	4d					5s	5p		
Ag	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑			
Ag^{+}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				
$[Ag(NH_3)_2]^{+}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		

sp - гибрид линия

	3d					4s	4p		
Cr	↑	↑	↑	↑	↑	↑			
Fe	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓			
Ni	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓			

	3d					4s	4	
Cr^*	↑↓	↑↓	↑↓					
Fe^*	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				
Ni^*	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			

$Cr(CO)_6$ - октаэдр, d^2sp^3 - гибридизация,
$Fe(CO)_5$ - тригональная бипирамида, dsp^3 - гибридизация,
$Ni(CO)_4$ - тетраэдр, sp^3 гибридизация.

Устойчивость комплексных соединений в растворах.

В р-рах ионные комплексы диссоциируют *ступенчато*.
Первичная диссоциация с отщеплением внешнесферных ионов протекает практически нацело.
Вторичная диссоциация с распадом внутренней сферы протекает обратимо.

$[Ag(NH_3)_2]Cl = [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$ - *первичная диссоциация*

$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$ - *вторичная диссоциация*

Константа нестойкости комплекса - константа равновесия вторичной диссоциации

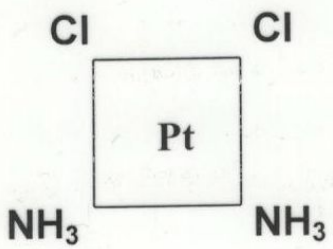
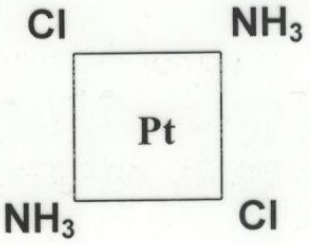
$$K_{нест} = [Ag^+][NH_3]^2/[[Ag(NH_3)_2]^+] = 6{,}8\ 10^{-8}$$

Двойные соли (комплексы с неустойчивой внутренней сферой) диссоциируют практически нацело:

$$K[Al(SO_4)_2] = K^+ + Al^{3+} + 2SO_4^+$$

Изомерия комплексных соединений.

Цис-изомер



транс-изомер